

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

工, Yahagi
10/29/03
Q 78068

2 of 2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 6 月 3 0 日
Date of Application:

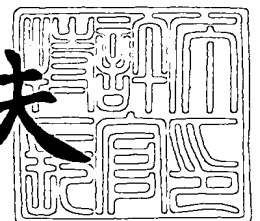
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 8 6 6 1 6
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 8 6 6 1 6]

出 願 人 住友化学工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 1 2 4 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 P155957

【提出日】 平成15年 6月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/515

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 矢作 公

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100113000

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中山 亨

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100119471

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 榎本 雅之

 【電話番号】 06-6220-3405

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 特願2002-317739

 【出願日】 平成14年10月31日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

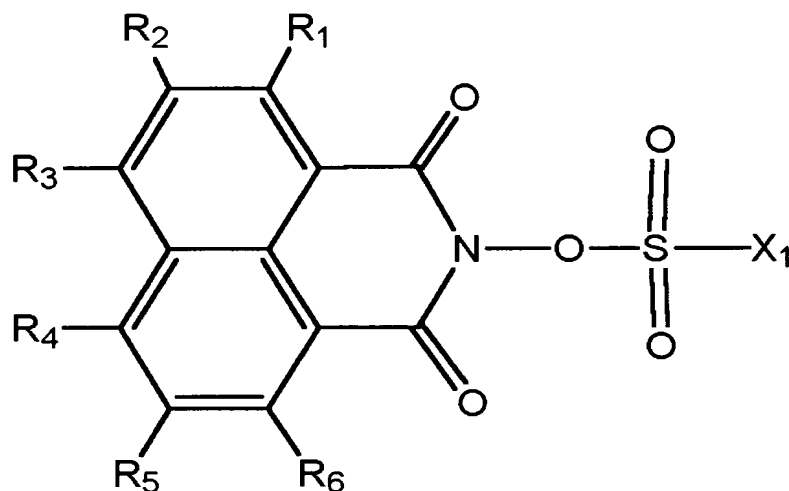
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 分子中にエポキシ基を 2 個以上有するエポキシ化合物と、硬化触媒または熱により該硬化触媒を生成する化合物と、スルホン酸エステル類とを含有してなることを特徴とするポジ型感光性組成物。

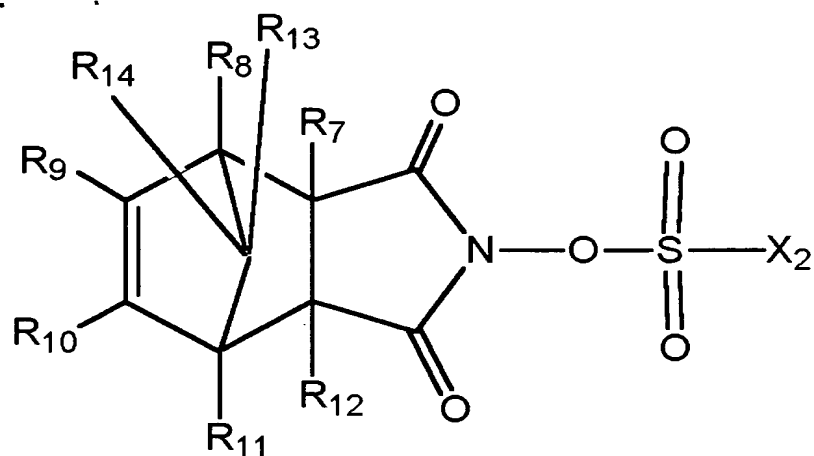
【請求項 2】

スルホン酸エステル類が、以下の式 (1) ~ (7) で示される化合物からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物である請求項 1 記載の組成物。



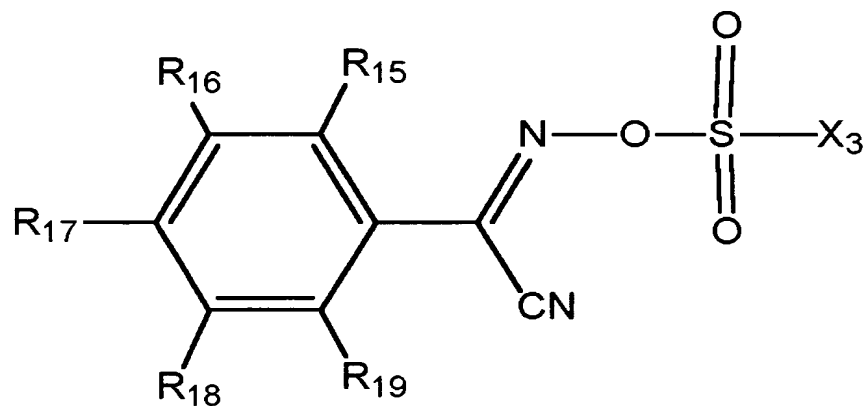
(1)

(式中、X₁ は、置換されていてもよい炭素数1~20の一価の有機基を表わし、R₁ ~ R₆ は、それぞれ独立に、水素原子を表わすか、炭素数1~20の一価の有機基を表わす。)



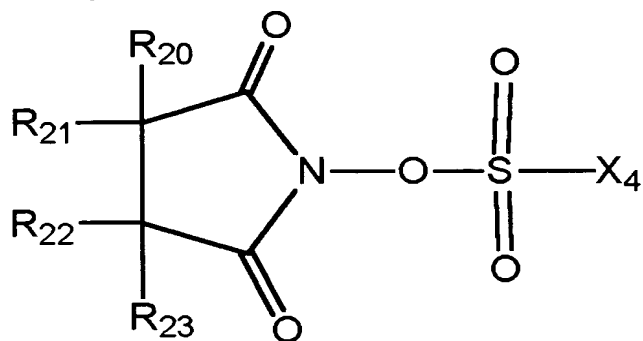
(2)

(式中、 X_2 は、置換されていてもよい炭素数1～20の一価の有機基を表わし、 R_7 ～ R_{14} は、それぞれ独立に、水素原子を表わすか、炭素数1～20の一価の有機基を表わす。)



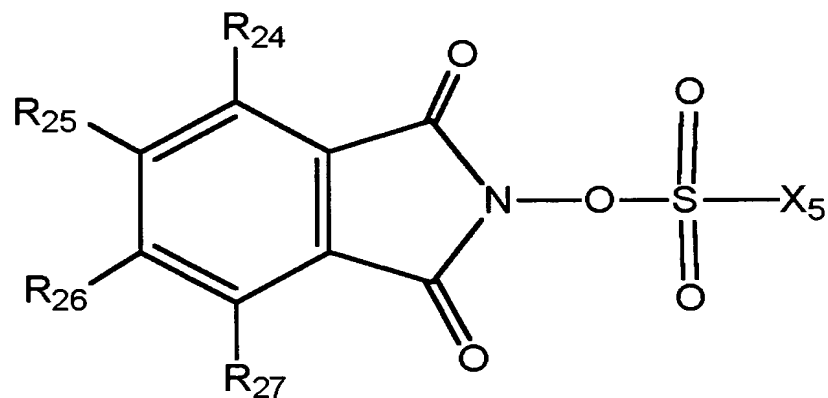
(3)

(式中、 X_3 は、置換されていてもよい炭素数1～20の一価の有機基を表わし、 R_{15} ～ R_{19} は、それぞれ独立に、水素原子を表わすか、メトキシ基または炭素数1～20の一価の有機基を表わす。)



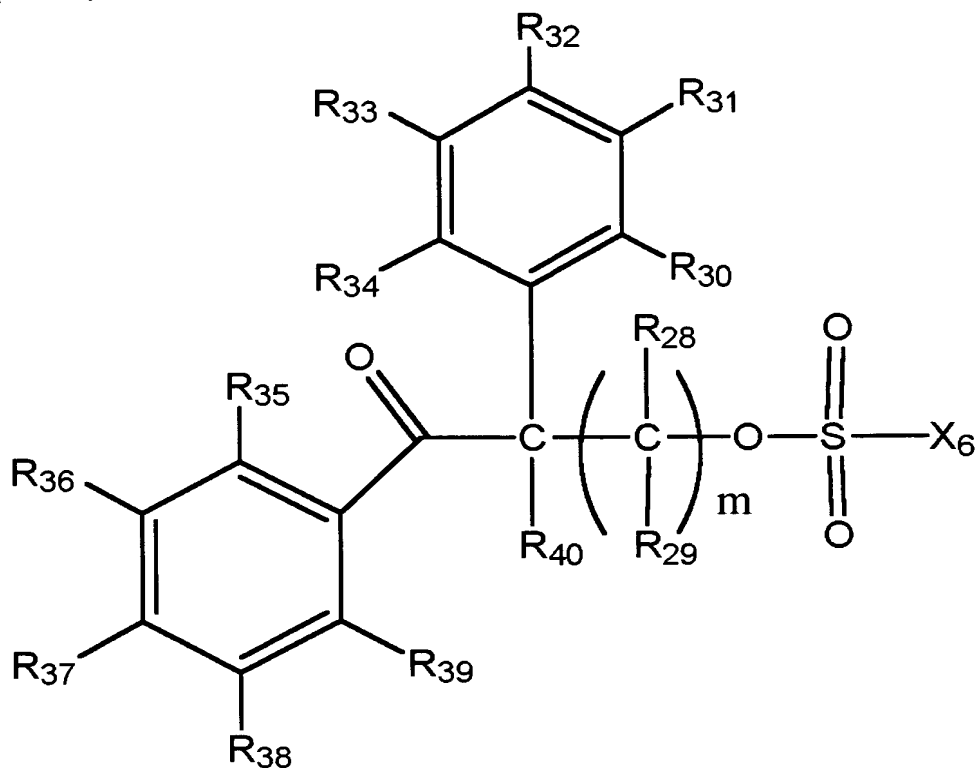
(4)

(式中、X₄ は、置換されていてもよい炭素数1~20の一価の有機基を表わし、R₂₀~R₂₃は、それぞれ独立に、水素原子を表わすか、炭素数1~20の一価の有機基を表わす。)



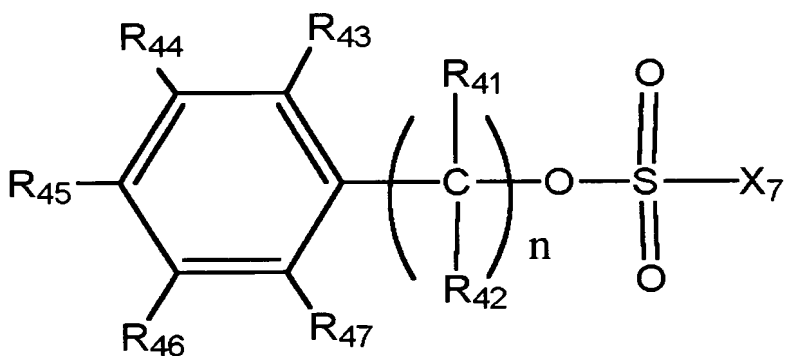
(5)

(式中、X₅ は、置換されていてもよい炭素数1~20の一価の有機基を表わし、R₂₄~R₂₇は、それぞれ独立に、水素原子を表わすか、炭素数1~20の一価の有機基を表わす。)



(6)

(式中、X₆は、置換されていてもよい炭素数1～20の一価の有機基を表わし、R₂₈～R₃₉は、それぞれ独立に、水素原子を表わすか、炭素数1～20の一価の有機基を表わし、R₄₀は、水素原子を表わすか、水酸基を表わし、mは0または1を表わす。)



(7)

(式中、X₇は、置換されていてもよい炭素数1～20の一価の有機基を表わし、R₄₁、R₄₂は、それぞれ独立に、水素原子を表わすか、炭素数1～20の一価の有機基

を表わし、R₄₃～R₄₇は、それぞれ独立に、水素原子を表わすか、ニトロ基または炭素数1～20の一価の有機基を表わし、nは0または1を表わす。)

【請求項 3】

基板上に請求項 1 または 2 記載のポジ型感光性組成物を塗布して露光し、未露光部を熱により硬化させた後、露光部を現像することを特徴とする半導体用部材の製造方法。

【請求項 4】

基板上に請求項 1 または 2 記載のポジ型感光性組成物を塗布して露光し、未露光部を熱により硬化させた後、露光部を現像することを特徴とするディスプレイ用部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポジ型感光性組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

携帯電話、モバイルなどの携帯機器に搭載される半導体デバイスには、高速化、多機能化、小型化が求められている。そのためウェハー状態でチップをパッケージングするウェハーレベルパッケージが検討されている。

ウェハーレベルパッケージでは、チップとウェハーを半田バンプで接合しているが、デバイスの信頼性を確保するために、チップとウェハーの間にできるギャップをアンダーフィル剤で埋める必要がある。

アンダーフィル剤としては、エポキシ樹脂が適しているが、チップと基板との間にアンダーフィル剤を一つ一つ注入する必要がある、プロセスが非常に煩雑であった。

そこで、ギャップに注入されたアンダーフィル剤以外は露光により可溶化して除去できるアンダーフィル剤用途に使用し得るポジ型感光性組成物の開発が求められている。

ポジ型感光性組成物としては、例えば、エポキシ樹脂とアミン硬化剤とハロゲ

ン化酸無水物とハロゲン化炭化水素溶媒とを含有してなる組成物が知られているが、ハロゲン化炭化水素溶媒を用いているため、ギャップに注入し硬化させる際にボイドが入りやすいという問題があった。(特許文献1 参照)

【0003】

【特許文献1】

特開昭48-15059号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、アンダーフィル剤用途に使用し得るポジ型感光性組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記したような問題がないポジ型感光性組成物を見出すべく、鋭意検討を重ねた結果、1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物と、硬化触媒または熱により該硬化触媒を生成する化合物と、スルホン酸エステル類とを含有してなる組成物が、ポジ型感光性を示し、アンダーフィル剤用途に使用し得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】

即ち、本発明は、1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物と、硬化触媒または熱により該硬化触媒を生成する化合物と、スルホン酸エステル類とを含有してなることを特徴とするポジ型感光性組成物を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

次に、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明のポジ型感光性組成物は、1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物と、硬化触媒または熱により該硬化触媒を生成する化合物と、スルホン酸エステル類とを含有してなる。

【0008】

本発明で使用するエポキシ化合物とは、1分子中にエポキシ基を2個以上有す

るモノマーおよび1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂をいう。

1分子中にエポキシ基を2個以上有するモノマーとしては、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、トリス（グリシジルオキシフェニル）メタンなどが挙げられる。

1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。

本発明で使用するエポキシ化合物は、1分子中にエポキシ基を2個以上有するモノマーまたは1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂であって、加熱により流動性を示すものであることが好ましい。

作業性から、室温で液状の1分子中にエポキシ基を2個以上有するモノマーがより好ましく使用される。

【0009】

本発明で使用する硬化触媒、熱により硬化触媒を生成する化合物は、1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物を重合してエポキシ樹脂を形成可能なものであれば特に限定されない。

硬化触媒としては、例えば、アミン化合物、有機ホスフィン化合物などが挙げられるが、アミン化合物が好ましい。

アミン化合物としては、例えば、第三級アミン、第四級アンモニウム塩、イミダゾール類などが挙げられる。

第三級アミンとしては、例えば、トリブチルアミン、トリエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ（5,4,0）ウンデセン-7、トリアミルアミンなどが挙げられる。

第四級アンモニウム塩としては、例えば、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレートなどが挙げられる。

イミダゾール類としては、例えば、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどが挙げられる。

有機ホスフィン化合物としては、例えば、トリアルキルホスフィン、トリアルキルホスフィンのテトラフェニルボレート塩などが挙げられる。

トリアルキルホスフィンとしては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリ-4-メチルフェニルホスフィン、トリ-4-メトキシフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリ-2-シアノエチルホスフィンなどが挙げられる。

【0010】

熱で硬化触媒を生成する化合物としては、例えば、熱カチオン硬化触媒、熱塩基発生剤などが挙げられる。

【0011】

熱カチオン硬化触媒としては、例えば、硼素、砒素、アンチモン、燐等のヨードニウム塩、スルフォニウム塩、ホスフェート塩などを挙げることができる。

具体的には、ロードシル 2074、アデカオプトマ-SP-150、アデカオプトマ-SP-152、アデカオプトマ-SP-170、アデカオプトマ-SP-172、アデカオプトンCPシリーズなどが挙げられる。

【0012】

熱塩基発生剤としては、例えば、N-(2-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール、N-(3-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール、N-(4-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール、N-(5-メチル-2-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール、N-(4-クロロ-2-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾールなどが挙げられる。

【0013】

エポキシ化合物と硬化触媒との配合割合は、特に限定されないが、100:0.1~100:10の割合で配合すると、80℃~250℃の各所定の温度で組成物のゲルタイムを1分~15分とすることができるため好ましい。

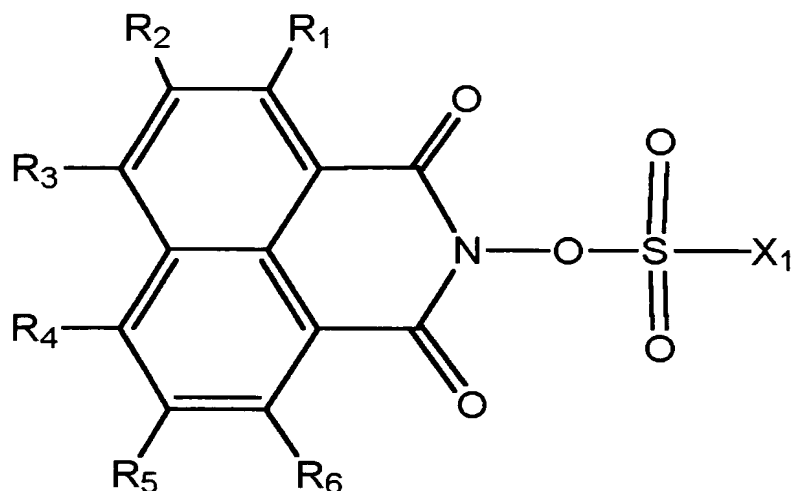
【0014】

本発明で使用するスルホン酸エステル類は、光酸発生剤であって、電磁線で硬化触媒を失活させる物質を発生する化合物である。

ここで、電磁線とは、通常、紫外線、電子線、X線をいう。

スルホン酸エステル類としては、以下の式(1)～(7)で示される化合物やこれらの化合物の混合物が挙げられる。

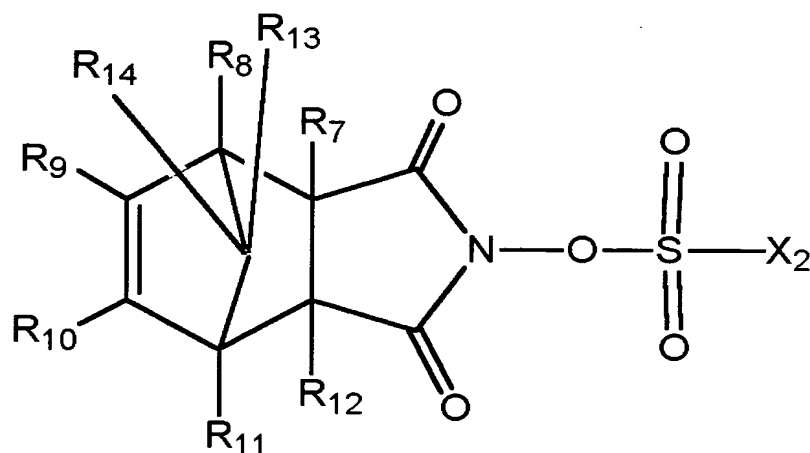
【0015】



(1)

式中、 X_1 は、置換されていてもよい炭素数1～20の一価の有機基を表わし、 R_1 ～ R_6 は、それぞれ独立に、水素原子を表わすか、炭素数1～20の一価の有機基を表わす。

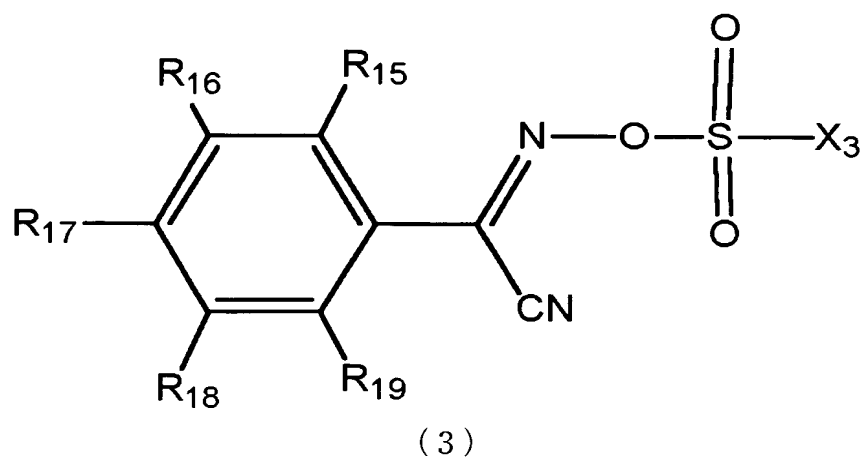
【0016】



(2)

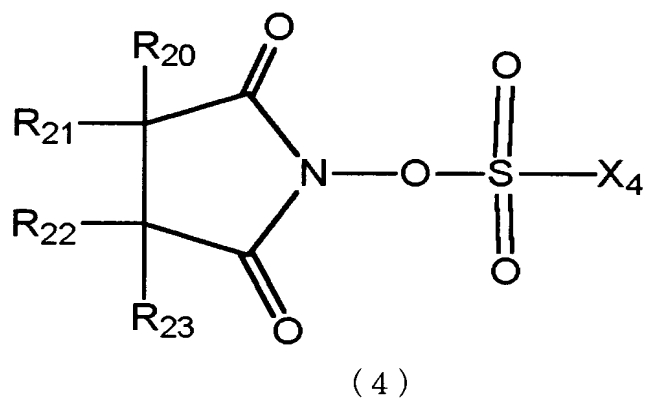
式中、 X_2 は、置換されていてもよい炭素数1～20の一価の有機基を表わし、 R_7 ～ R_{14} は、それぞれ独立に、水素原子を表わすか、炭素数1～20の一価の有機基を表わす。

【0017】



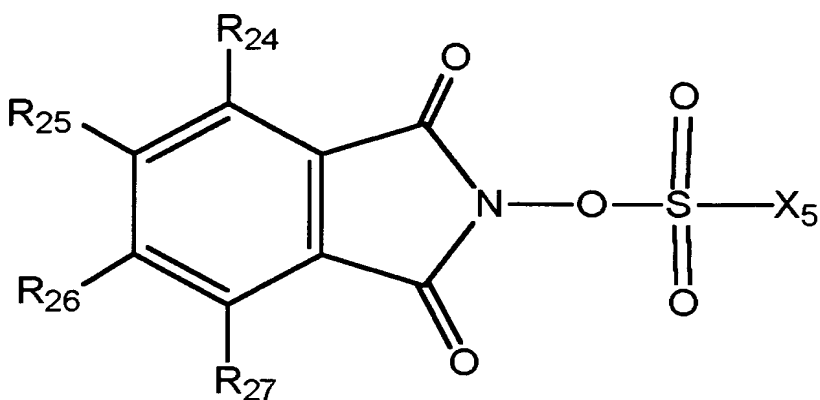
式中、 X_3 は、置換されていてもよい炭素数1~20の一価の有機基を表わし、 R_1 ~ R_{19} は、それぞれ独立に、水素原子を表わすか、メトキシ基または炭素数1~20の一価の有機基を表わす。

【0018】



式中、 X_4 は、置換されていてもよい炭素数1~20の一価の有機基を表わし、 R_2 ~ R_{23} は、それぞれ独立に、水素原子を表わすか、炭素数1~20の一価の有機基を表わす。

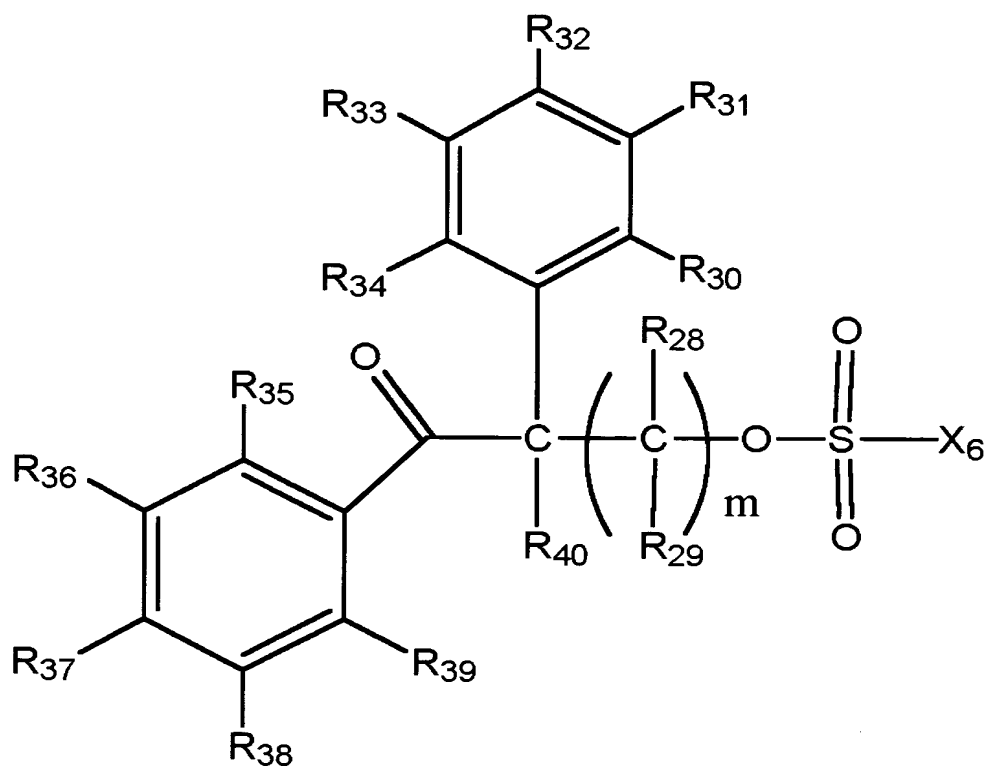
【0019】



(5)

式中、 X_5 は、置換されていてもよい炭素数1~20の一価の有機基を表わし、 R_{24} ~ R_{27} は、それぞれ独立に、水素原子を表わすか、炭素数1~20の一価の有機基を表わす。

【0020】

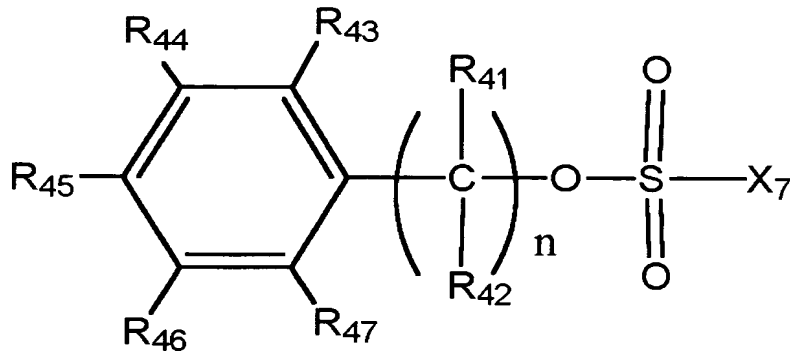


(6)

式中、 X_6 は、置換されていてもよい炭素数1~20の一価の有機基を表わし、 R_{28} ~ R_{39} は、それぞれ独立に、水素原子を表わすか、炭素数1~20の一価の有機基

を表わし、 R_{40} は、水素原子を表わすか、水酸基を表わし、 m は0または1を表わす。

【0021】



(7)

式中、 X_7 は、置換されていてもよい炭素数1～20の一価の有機基を表わし、 R_{41} 、 R_{42} は、それぞれ独立に、水素原子を表わすか、炭素数1～20の一価の有機基を表わし、 $R_{43} \sim R_{47}$ は、それぞれ独立に、水素原子を表わすか、ニトロ基または炭素数1～20の一価の有機基を表わし、 n は0または1を表わす。

【0022】

式(1)～(7)中、炭素数1～20の一価の有機基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、フッ素原子、アルキル基、またはフッ素原子で置換されたアルキル基で置換されていてもよい。

炭素数1～20の一価の有機基としては、例えば、炭素数1～20の直鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数3～20の分岐状脂肪族炭化水素基、炭素数3～20の環状脂肪族炭化水素基、炭素数6～20の芳香族炭化水素基、フッ素原子で置換された炭素数1～20の直鎖状脂肪族炭化水素基、フッ素原子で置換された炭素数3～20の分岐状脂肪族炭化水素基、フッ素原子で置換された炭素数3～20の環状脂肪族炭化水素基、フッ素原子、アルキル基、またはフッ素原子で置換されたアルキル基で置換された炭素数6～20の芳香族炭化水素基などが挙げられる。

これらの中で、炭素数1～6の直鎖状炭化水素基、炭素数3～6の分岐状炭化水素基、炭素数3～6の環状炭化水素基、アルキル基で置換された炭素数6～2

0 の芳香族炭化水素基、フッ素原子で置換された炭素数 1～6 の直鎖状炭化水素基、フッ素原子で置換された炭素数 3～6 の分岐状炭化水素基、フッ素原子で置換された炭素数 3～6 の環状炭化水素基、フッ素原子で置換されたアルキル基で置換された炭素数 6～20 の芳香族炭化水素基が好ましい。

【0023】

炭素数 1～20 の直鎖状脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられる。

炭素数 3～20 の分岐状脂肪族炭化水素基としては、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基などが挙げられる。

炭素数 3～20 の環状脂肪族炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

アルキル基で置換されていてもよい炭素数 6～20 の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、トリル基、キシリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、ジエチルフェニル基、トリエチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、メチルナフチル基、ジメチルナフチル基、トリメチルナフチル基、ビニルナフチル基、エテニルナフチル基、メチルアンスリル基、エチルアンスリル基などが挙げられる。

置換基としてのアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素数 1～6 のアルキル基が挙げられる。

フッ素原子で置換された炭素数 1～20 の直鎖状脂肪族炭化水素基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、フルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、ジフルオロエチル基、フルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ヘキサフルオロプロピル基、ペンタフルオロプロピル基、テトラフルオロプロピル基などが挙げられる。

フッ素原子で置換された炭素数 3～20 の分岐状脂肪族炭化水素基としては、

例えば、ヘキサフルオロイソプロピル基、オクタフルオロイソブチル基、ノナフルオロターシャリーブチル基などが挙げられる。

フッ素原子で置換された炭素数 3 ～ 20 の環状脂肪族炭化水素基としては、例えば、ペンタフルオロシクロプロピル基、ヘプタフルオロシクロブチル基、ノナフルオロシクロペンチル基などが挙げられる。

置換基としてのフッ素原子で置換されたアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、フルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、ジフルオロエチル基、フルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ヘキサフルオロプロピル基、ペンタフルオロプロピル基、テトラフルオロプロピル基などが挙げられる。

フッ素原子で置換されたアルキル基で置換された炭素数 6 ～ 20 の芳香族炭化水素基としては、例えば、トリフルオロメチルフェニル基、ナノフルオロブチルフェニル基などが挙げられる。

【0024】

式 (1) で示されるスルホン酸エステル類としては、例えば、 $R_1 \sim R_6$ が水素原子で X_1 がメチル基であるスルホン酸エステル、 $R_1 \sim R_6$ が水素原子で X_1 がエチル基であるスルホン酸エステル、 $R_1 \sim R_6$ が水素原子で X_1 がプロピル基であるスルホン酸エステル、 $R_1 \sim R_6$ が水素原子で X_1 がブチル基であるスルホン酸エステル、 $R_1 \sim R_6$ が水素原子で X_1 がトリル基であるスルホン酸エステル、 $R_1 \sim R_6$ が水素原子で X_1 がトリフルオロメチル基であるスルホン酸エステル、 $R_1 \sim R_6$ が水素原子で X_1 がカンファー基であるスルホン酸エステル、 $R_1 \sim R_6$ が水素原子で X_1 がノナフルオロブチル基であるスルホン酸エステルなどが挙げられる。

【0025】

式 (2) で示されるスルホン酸エステル類としては、例えば、 $R_7 \sim R_{14}$ が水素原子で X_2 がトリル基であるスルホン酸エステル、 $R_7 \sim R_{14}$ が水素原子で X_2 がトリフルオロメチル基であるスルホン酸エステル、 $R_7 \sim R_{14}$ が水素原子で X_2 がカンファー基であるスルホン酸エステル、 $R_7 \sim R_{14}$ が水素原子で X_2 がノナフルオロブチル基であるスルホン酸エステルなどが挙げられる。

【0026】

式(3)で示されるスルホン酸エステル類としては、例えば、 $R_{15} \sim R_{19}$ が水素原子で X_3 がトリル基であるスルホン酸エステル、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{18} 、 R_{19} が水素原子で R_{17} がメトキシ基で X_3 がトリル基であるスルホン酸エステル、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{18} 、 R_{19} が水素原子で R_{17} がメトキシ基で X_3 がカンファー基であるスルホン酸エステル、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{18} 、 R_{19} が水素原子で R_{17} がメトキシ基で X_3 がメチル基であるスルホン酸エステルなどが挙げられる。

【0027】

式(4)で示されるスルホン酸エステル類としては、例えば、 $R_{20} \sim R_{23}$ が水素原子で X_4 がトリル基であるスルホン酸エステル、 $R_{20} \sim R_{23}$ が水素原子で X_4 がトリフルオロメチル基であるスルホン酸エステル、 $R_{20} \sim R_{23}$ が水素原子で X_4 がカンファー基であるスルホン酸エステル、 $R_{20} \sim R_{23}$ が水素原子で X_4 がノナフルオロブチル基であるスルホン酸エステルなどが挙げられる。

【0028】

式(5)で示されるスルホン酸エステル類としては、例えば、 $R_{24} \sim R_{27}$ が水素原子で X_5 がトリフルオロメチル基であるスルホン酸エステル、 $R_{24} \sim R_{27}$ が水素原子で X_5 がカンファー基であるスルホン酸エステル、 $R_{24} \sim R_{27}$ が水素原子で X_5 がノナフルオロブチル基であるスルホン酸エステルなどが挙げられる。

【0029】

式(6)で示されるスルホン酸エステル類としては、例えば、 m が0で $R_{30} \sim R_{40}$ が水素原子で X_6 がトリル基であるスルホン酸エステル、 m が1で $R_{28} \sim R_{39}$ が水素原子で R_{40} が水酸基で X_6 がトリル基であるスルホン酸エステル、 m が1で $R_{28} \sim R_{31}$ 、 $R_{33} \sim R_{36}$ 、 R_{38} 、 R_{39} が水素原子で R_{40} が水酸基で R_{32} 、 R_{37} がメトキシ基で X_6 がトリル基であるスルホン酸エステル、 m が1で $R_{28} \sim R_{31}$ 、 $R_{33} \sim R_{36}$ 、 R_{38} 、 R_{39} が水素原子で R_{40} が水酸基で R_{32} 、 R_{37} がチオメチル基で X_6 がトリル基である

スルホン酸エステルなどが挙げられる。

【0030】

式(7)で示されるスルホン酸エステル類としては、例えば、 n が0で $R_{43} \sim R_{47}$ が水素原子で X_7 がメチル基であるスルホン酸エステル、 n が1で R_{41} 、 R_{42} 、 $R_{44} \sim R_{46}$ が水素原子で R_{43} 、 R_{47} がニトロ基で X_7 がトリル基であるスルホン酸エステル、 n が1で R_{41} 、 R_{42} 、 $R_{44} \sim R_{47}$ が水素原子で R_{43} がニトロ基で X_7 がトリル基であるスルホン酸エステル、 n が1で $R_{41} \sim R_{44}$ 、 R_{46} 、 R_{47} が水素原子で R_{45} がニトロ基で X_7 がトリル基であるスルホン酸エステルなどが挙げられる。

【0031】

該スルホン酸エステル類は、硬化触媒に対して0.1当量～5当量添加することが好ましく、0.5当量～3当量添加することがより好ましい。

該スルホン酸エステル類が0.1当量未満では硬化触媒の失活が十分でない傾向があり、5当量を超えると添加量に見合った硬化触媒の失活の効果が得られない傾向がある。

【0032】

本発明のポジ型感光性組成物にはエポキシ樹脂硬化剤を添加してもよく、該硬化剤としては、例えば、フェノール系硬化剤、アミン系硬化剤、酸無水物硬化剤、またはこれらの混合物などが挙げられる。これらの中で、作業性の観点から酸無水物が好ましく使用され、25℃での粘度が100センチポアズ～5000センチポアズの酸無水物がより好ましく使用される。

フェノール系硬化剤としては、例えば、フェノールノボラック、*t*-ブチルフェノールノボラックなどが挙げられる。

アミン系硬化剤としては、例えば、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなどが挙げられる。

酸無水物硬化剤としては、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、グリセロールトリスアンヒドロトリメリテート、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルナジック酸無水物などが挙げられる。

エポキシ樹脂硬化剤の配合割合は、特に限定されないが、通常、エポキシ基当量に対して、0.8～1.0当量である。

【0033】

また、本発明のポジ型感光性組成物には、必要に応じて、増感剤を添加してもよい。

増感剤としては、例えば、アデカオプトマーSP-100などが挙げられる。

【0034】

本発明のポジ型感光性組成物は、前記各成分を任意の順番に混合することにより調製することができる。

硬化触媒または熱により当該硬化触媒を生成する化合物、光酸発生剤、および増感剤を混合する際には、必要最低限の溶媒を添加してもよい。該溶媒としては、例えば、アセトン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

【0035】

次に、本発明のポジ型感光性組成物を用いて半導体用部材またはディスプレイ用部材を製造する方法について説明する。

まず、基板上に、本発明のポジ型感光性組成物を全面または部分的に塗布する。塗布方法としては、例えば、バーコーター、ロールコーター、ダイコーター、スピンコーターなどの方法が挙げられる。

塗布後、露光装置を用いて露光する。露光装置としては、例えば、プロキシミティ露光機などが挙げられる。

大面積の露光を行う場合には、基板上に感光性組成物を塗布した後に、移動させながら露光を行うことによって、小さな露光面積の露光機で、大きな面積を露光することができる。露光に使用される光線としては、例えば、紫外線などが挙げられる。

露光により、露光された部分の硬化触媒が、スルホン酸エステル類によって失活する。

露光後、基板を熱処理して未露光部のポジ型感光性組成物を硬化させた後、現像を行う。

熱処理は、スルホン酸エステル類の分解温度以下で行うことが好ましい。スルホン酸エステル類の分解温度以上で熱処理すると未露光部も硬化しない傾向がある。

現像は、通常、浸漬法、スプレー法、ブラシ法などで行う。

現像液としては、未硬化のポジ型感光性組成物を溶解し得るものであれば特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどが挙げられる。

このようにして、未露光部にポジ型感光性組成物の硬化物を形成することにより、半導体用部材またはディスプレイ用部材を製造することができる。

【0036】

本発明のポジ型感光性組成物は、ウェハーレベルパッケージにおいては、チップとウェハーの間にできるギャップに入った組成物は露光されず、熱処理により硬化されるので、ギャップを埋めるアンダーフィル剤として好適に使用することができる。

【0037】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明が実施例により限定されるものではないことは言うまでもない。

【0038】

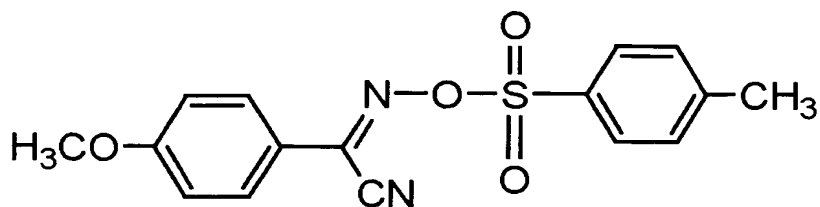
実施例 1

ビスフェノールAジグリシジルエーテル（東都化成製）1.34 g、ノボラック樹脂（フェノール当量106）0.33 g、3-ニトロベンジルオキシカルボニルイミダゾール0.0067 g、光酸発生剤（8）0.0179 gをアセトンに溶解して均一なレジスト溶液を調製し、減圧下で濃縮して粘調なポジ型感光性液状封止剤を得た。

得られたポジ型感光性液状封止剤をコーンプレート粘度計（MSTエンジニアリング製）を用いて130℃での硬化挙動を測定した。未露光のポジ型感光性液状封止剤は、22分でゲル化した。

得られたポジ型感光性液状封止剤をプロキシミティ露光機（大日本スクリーン

製、MAP-1300)を用いて1000mJ/cm²で露光し、コーンプレート粘度計(MSTエンジニアリング製)を用いて130℃での硬化挙動を測定した。35分でもゲル化しなかった。



(8)

【0039】

実施例 2

ビスフェノールAジグリシジルエーテル(東都化成製) 31.12g、光酸発生剤(8) 0.338g、アデカオプトマーSP-100(旭電化製) 0.068gをアセトンに溶解して均一な溶液を調製し、減圧下で濃縮して粘調な組成物を得た。

得られた組成物にメチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物(和光製) 23.32g、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-ウンデ-7-エン(アルドリッチ製) 0.16gを加え、攪拌脱法器(キーエンス製)で均一なポジ型感光性液状封止剤を得た。

得られたポジ型感光性液状封止剤をコーンプレート粘度計(MSTエンジニアリング製)を用いて130℃での硬化挙動を測定した。未露光のポジ型感光性液状封止剤は、20分でゲル化した。

得られたポジ型感光性液状封止剤をプロキシミティ露光機(大日本スクリーン製、MAP-1300)を用いて1000mJ/cm²で露光し、コーンプレート粘度計(MSTエンジニアリング製)を用いて130℃での硬化挙動を測定した。ゲル化時間は26分であった。

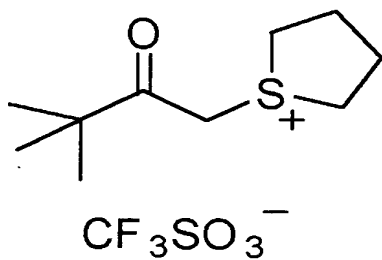
【0040】

比較例 1

ビスフェノールAジグリシジルエーテル(東都化成製) 1.34g、ノボラック樹脂(フェノール当量106) 0.33g、3-ニトロベンジルオキシカルボ

ニルイミダゾール 0.0067 g、光酸発生剤 (9) 0.0182 g、アデカオプトマ-SP-100 0.0036 g をアセトンに溶解して均一な溶液を調製し、減圧下で濃縮して粘調なポジ型感光性液状封止剤を得た。

得られたポジ型感光性液状封止剤をコーンプレート粘度計 (MSTエンジニアリング製) を用いて 130℃での硬化挙動を測定した。未露光のポジ型感光性液状封止剤は、25分でもゲル化しなかった。



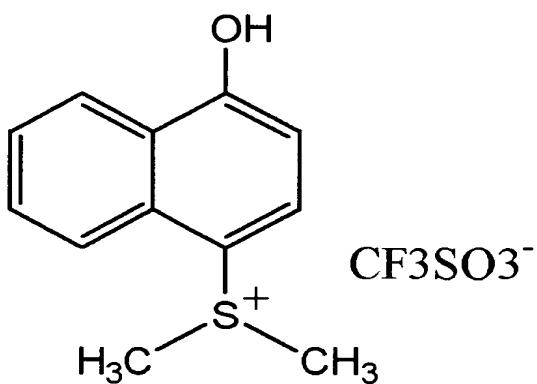
(9)

【0041】

比較例 2

ビスフェノールAジグリシジルエーテル (東都化成製) 1.34 g、ノボラック樹脂 (フェノール当量 106) 0.33 g、3-ニトロベンジルオキシカルボニルイミダゾール 0.0067 g、光酸発生剤 (10) 0.0193 g をアセトンに溶解して均一な溶液を調製し、減圧下で濃縮して粘調なポジ型感光性液状封止剤を得た。

得られたポジ型感光性液状封止剤をコーンプレート粘度計 (MSTエンジニアリング製) を用いて 130℃での硬化挙動を測定した。未露光のポジ型感光性液状封止剤は、33分でもゲル化しなかった。



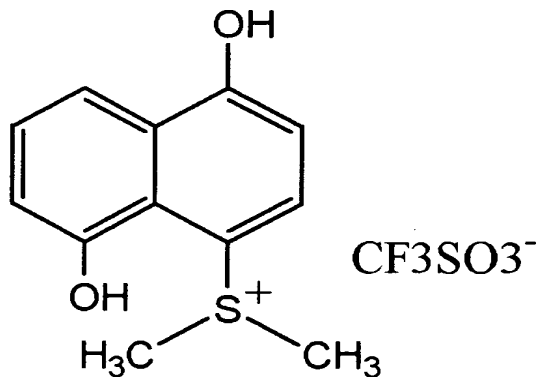
(10)

【0042】

比較例 3

ビスフェノールAジグリシジルエーテル（東都化成製）1.34 g、ノボラック樹脂（フェノール当量106）0.33 g、3-ニトロベンジルオキシカルボニルイミダゾール0.0067 g、光酸発生剤（11）0.0202 gをアセトンに溶解して均一な溶液を調製し、減圧下で濃縮して粘調なポジ型感光性液状封止剤を得た。

得られたポジ型感光性液状封止剤をコーンプレート粘度計（MSTエンジニアリング製）を用いて130℃での硬化挙動を測定した。未露光のポジ型感光性液状封止剤は、33分でもゲル化しなかった。



(11)

【0043】

【発明の効果】

本発明によれば、ポジ型感光性を示し、アンダーフィル剤として使用し得るポジ型感光性組成物を提供することが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

ポジ型感光性組成物を提供する。

【解決手段】

〔１〕 １分子中にエポキシ基を２個以上有するエポキシ化合物と、硬化触媒または熱により該硬化触媒を生成する化合物と、スルホン酸エステル類とを含有してなることを特徴とするポジ型感光性組成物。

〔２〕 基板上に請求項１記載のポジ型感光性組成物を塗布して露光し、未露光部を熱により硬化させた後、露光部を現像することを特徴とする半導体用部材の製造方法。

〔３〕 基板上に請求項１記載のポジ型感光性組成物を塗布して露光し、未露光部を熱により硬化させた後、露光部を現像することを特徴とするディスプレイ用部材の製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-186616
受付番号	50301085127
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成 15 年 7 月 3 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000002093
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 33 号
【氏名又は名称】	住友化学工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100093285
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜 4-5-33 住友化学 知的財産センター株式会社内
【氏名又は名称】	久保山 隆

【選任した代理人】

【識別番号】	100113000
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜 4-5-33 住友化学 知的財産センター株式会社内
【氏名又は名称】	中山 亨

【選任した代理人】

【識別番号】	100119471
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 33 号 住友 化学知的財産センター株式会社
【氏名又は名称】	榎本 雅之

特願 2003-186616

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名

住友化学工業株式会社